

حذف اورانیم از آب با فرآیند تبادل یونی

مرتضی عالیقدری^۱، مهدی غیائی نژاد^۲، اشرف السادات مصباح^۳، محمدرضا سیاهی^۴،
مهدی کریمی نژاد^۵

تاریخ پذیرش : ۸۲/۴/۱۱

Title: Uranium removal from water by ion exchange process

Authors: Alighadri M.¹, Ghiassinejad M.², Mesbah A.³, Siahi M.R.⁴, Kariminejad M.⁵

Abstract: Uranium is considered as one of the natural radioelements for water pollution, therefore its removal from water resources for supplying healthy water for food and pharmaceutical industries is of great importance. This research is carried out to remove uranium from water by ion exchange process. It has been on the basis of the uranium solution preparation (synthetic), the anionic resins (Dowex and Amberlite) selection, determination of void fraction(%), optimum pH, capacity of resins, optimum contact time and absorption curve. Besides Laser Fluorimetry (LF) and Flow Injection Analysis (FIA) were used for measurement of uranium concentration. Maximum uranium absorption by the resins Dowex & Amberlite were respectively in 3 and 2.5 pH, absorption capacity of Dowex & Amberlite resins were respectively 22.50 and 16.90 (mgU/ml.R), contact time between resins and solution for Dowex & Amberlite were about 25 and 15 minutes, meanwhile, absorption velocity of uranium for Amberlite is more than Dowex. Both Dowex and Amberlite resins have appropriate ability for uranium removal from water.

Keywords : Uranium, Ion exchange, Water.

1-Student PhD, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences.

2-Associate Professor, Tehran University of Tarbiat Modarres.

3-Associate Professor, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences.

4 -Assistant Professor, Faculty of pharmacy, Tabriz University of Medical Sciences.

5- Instructure, Faculty of Health Tabriz University of Medical Sciences.

۱ - دانشجوی Ph.D دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران.

۲ - دانشیار دانشگاه تربیت مدرس تهران.

۳ - دانشیار دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران.

۴ - استادیار دانشکده داروسازی دانشگاه علوم پزشکی تبریز.

۵ - مربی دانشکده بهداشت و تغذیه دانشگاه علوم پزشکی تبریز.

چکیده

اورانیم یکی از رادیونوکلئیدهای طبیعی جهت آلودگی آب بشمار می‌رود، لذا زدایش آن از منابع آب از دیدگاه‌های علمی، تحقیقاتی و تأمین آب سالم برای صنایع غذایی، دارویی و آشامیدنی امری مهم محسوب می‌گردد. این مطالعه به منظور حذف اورانیم از آب با فرآیند تبادل یونی (Ion Exchange Process) انجام گرفت. پژوهش براساس تهیه محلول استاندارد سولفات اورانیم، انتخاب رزین‌های آنیونی Dowex و Amberlite، تعیین درصد فضای خالی رزینها، pH مناسب، ظرفیت رزینها، زمان تماس بهینه و منحنی جذب انجام گرفت. اورانیم نمونه‌ها به روش‌های لیزر فلوریمتری (Laser Fluorimetry) و (Flow Injection Analysis) اندازه‌گیری شد. رزینهای Dowex و Amberlite به ترتیب pH=3 و pH=2/5 جهت اکثر جذب نمونه‌ها، قدرت جذب 22/50 و 16/90 میلی‌گرم اورانیم به ازای هر میلی‌لیتر رزین، زمان تماس 25 و 15 دقیقه بین رزین و محلول در مرحله جذب را دارا بودند. ضمناً سرعت جذب اورانیم بر روی رزین Amberlite بیشتر از رزین Dowex تعیین گردید. نهایتاً هر دو رزین توانایی قابل قبولی جهت حذف اورانیم از آب را دارا بودند.

کل واژگان: اورانیم، تبادل یونی، آب.

مقدمه

در pH 7-2/5 به صورت خنثی $[UO_2(CO_3)]^0$ و در pH 10-7 به شکل آنیونی $[UO_2(CO_3)]^{4-}$ و $[UO_2(CO_3)]^{2-}$ در آب وجود دارد (۳).

اورانیم علاوه بر اهمیت پرتوزایی، از دیدگاه سمیت شیمیایی هم مطرح می‌باشد. این عنصر در کلیه تجمع یافته و اولین اثر بوجود آمده در انسان و حیوان نفروپاتی است. مطالعات کوتاه مدت و دراز مدت در خصوص سمیت شیمیایی اورانیم در دست نیست و بنابراین مقدار رهنمودی از طرف سازمان بهداشت جهانی (World Health Organization) برای اورانیم در آبهای آشامیدنی به دست نیامده است (۴)، اما سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (United States Environmental Protection Agency) و انجمن آمریکایی امـسور آبی (American Water Works Association) حداکثر مقدار مجاز (Maximum Containment Level) اورانیم را در آب آشامیدنی ۲۰ میکروگرم در لیتر

اورانیم یکی از مهمترین رادیونوکلئیدهای طبیعی در پوسته زمین بوده که می‌تواند سبب آلودگی آبهای سطحی و زیرزمینی گردد. این عنصر دارای سه ایزوتوپ (^{238}U ، ^{235}U و ^{234}U) که به ترتیب با درصد فراوانی (۹۹/۲۷۴۵، ۰/۷۲ و ۰/۰۰۵۵) می‌باشد (۱). پوسته زمین به طور متوسط ۳ قسمت در میلیون (parts pre million) ^{238}U و ۰/۲ ppm ^{235}U دارد. جهت رسیدن به حالت پایداری از خود اشعه‌های α و β ساطع می‌کند (۲). اورانیم به دلیل میل ترکیبی قوی به صورت عنصر آزاد در حالت طبیعی وجود نداشته و به صورت اکسید دیده می‌شود. این عنصر با چهار ظرفیت ۳، ۴، ۵ و ۶ همراه است. نوع ۴ و ۶ ظرفیتی اورانیم پایدار است. همچنین به دلیل اینکه اورانیم به راحتی اکسیژن می‌پذیرد، فرم ۶ ظرفیتی آن بیشتر در منابع آب یافت می‌شود. در pH کمتر از ۲/۵ اورانیم به صورت کاتیون $(UO_2)^{2+}$

زدایش کاربردهای زیادی در این خصوص دارد، که از آن جمله می‌توان به رزینهای متشکل از آمین‌های چهار ظرفیتی پلی استیرن که یون کلرور، گروه تعویض شونده آنها با اورانیم است (۹). لذا این پژوهش به منظور کاربرد رزین‌های آنیونی در حذف اورانیم از آب انجام گرفت.

مواد و روش کار

براساس هدف کلی این پژوهش (کاربرد رزینهای تبادل آنیونی در حذف اورانیم از آب)، ماهیت مطالعه مقطعی (Corss Sectional) می‌باشد. شیوه کار براساس مطالعه منابع مختلف جهت بررسی و انتخاب نوع رزینها، ابعاد ستون‌های مورد نظر جهت عبور نمونه‌ها از رزینها، روش اندازه‌گیری اورانیم نمونه‌ها، عملیات آزمایشگاهی و ... می‌باشد. (۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲). عملیات آزمایشگاهی در سال ۱۳۸۰ در سازمان انرژی اتمی ایران انجام گرفته است. جهت انجام این پروژه از دو نوع رزین آنیونی با نام‌های تجاری زیر استفاده شده است:

1- Dowex-X8(Cl⁻) Mesh=20-50 (U.S.A)

2-Amberlite CG-400(Cl⁻) Mesh=20-40 (U.S.A)

رزین‌های انتخابی با توجه به مطالعات انجام شده در دنیا، دسترس بودن آنها در داخل کشور و مسئله قیمت آنها انتخاب شد. جهت جذب اورانیم بر روی رزین‌ها، از ستونهایی با قطر داخلی ۱ cm و ارتفاع ۱۲۰ cm استفاده شده است.

هم چنین برای اندازه‌گیری اورانیم نمونه‌ها از روش‌های لیزر فلوریمتری (LF) و (FIA) به دلایل مختلف (انتخابی بودن، حساس بودن، اقتصادی بودن، صرفه جویی در زمان و ...) استفاده شده است. در این مطالعه اقدام به تهیه نمونه‌های سنتتیک حاوی مقادیر متفاوتی از اورانیم جهت کار بر روی رزین‌ها شد.

تعیین کرده است (۵). جدیدترین MCL پیشنهادی از طرف USEPA برای این رادیونوکلئید در آب آشامیدنی ۳۰ میکروگرم در لیتر می‌باشد (۶). دستورالعمل‌های (Good Manufacturing Practices) GMP خصوص طراحی سیستم‌های تأمین آب برای صنایع دارویی، غذایی و ... بدین نحو می‌باشد که بر روی آب مورد استفاده در این صنایع علاوه بر تصفیه‌های متداول در آب آشامیدنی، فرآیندهای پیشرفته از قبیل استفاده از فیلترهای شنی، سختی‌گیری، عبور آب از بسترهای کربن فعال، کلر زنی، استفاده از رزینهای تبادل یونی، واحدهای یون زدایی، ازن زنی، استفاده از لامپ‌های UV، اسمز معکوس، تقطیر، طراحی و نگهداری تانک‌های آب و لوله‌ها و ... می‌بایستی انجام گیرد (۷).

حذف مواد رادیواکتیو از جمله اورانیم در آبها که همه روزه بشر در معرض خطرات ناشی از آن می‌باشد نه تنها از دیدگاه علمی و تحقیقاتی امری مهم محسوب می‌گردد، بلکه جهت تأمین آب قابل مصرف در صنایع غذایی، دارویی و ... بسیار حائز اهمیت است. مطالعاتی در خصوص حذف یا زدایش اورانیم از منابع آب با استفاده از فرآیندهای تبادل یونی، جذب سطحی، الکترودیالیز، اسمز معکوس، انعقاد - صاف‌سازی با آهن و آلوم در دنیا (آمریکا، چین، روسیه و ...) انجام شده است. این فرآیندها بعنوان بهترین تکنولوژی موجود برای زدایش اورانیم از آب آشامیدنی توصیه شده‌اند (۸). فرآیند تبادل یونی برحسب مشخصات رزین (ساختمان شیمیایی، ظرفیت تبادل و اندازه ذرات)، غلظت یون اورانیل، pH محلول، دبی جریان در ستون رزین و ... دارای راندمان‌های متفاوتی برای حذف اورانیم از آب می‌باشد. مبادله‌کننده‌های زیادی جهت زدایش اورانیم از آب وجود دارد که از بین آنها رزین‌های آنیونی قوی، به لحاظ بالا بودن ظرفیت

هم چنین جهت تعیین زمان مناسب برای بیشترین جذب اورانیم بر روی رزین ها، ۱۵ میلی لیتر از محلول تهیه شده (حاوی ۳۸۵ ppm سولفات اورانیم) در تماس با یک میلی لیتر از هر رزین در زمانهای ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه قرار داده شد و به این ترتیب اورانیم در هر کدام از نمونه ها آنالیز گردید.

روش کار در آزمایش های جذب بدین صورت میباشد که در این مرحله از ستونهایی به قطر داخلی ۱۰ میلی متر و ارتفاع ۱۲۰ سانتی متر استفاده شده و در درجه حرارت آزمایشگاه (۲۰ °C)، ۳۸۵ ppm از محلول سولفات اورانیم از روی هر دو رزین (حجم رزین ها ۱۰ میلی لیتر می باشد) عبور داده شد.

pH محلول ها برای رزینهای Dowex و Amberlite به ترتیب در ۳ و ۲/۵ تنظیم، زمان تماس ۲۵ و ۱۵ دقیقه، دبی جریان ۰/۲ و ۰/۳ میلی لیتر بر دقیقه، به ترتیب برای رزینهای Dowex و Amberlite تنظیم گردید.

نتایج

۱- درصد فضای خالی بین دانه های رزین

فضای خالی برای دانه های رزین Dowex ۵۰ درصد و برای دانه های رزین Amberlite ۴۵ درصد تعیین شد.

۲- pH مناسب برای جذب اورانیم

نتایج تعیین pH مناسب برای جذب اورانیم در منحنی های ۱ و ۲ ارائه شده است. با توجه به منحنی های فوق با ازدیاد pH تا ۳ مقدار جذب اورانیم توسط رزین Dowex افزایش می یابد و در pH بالاتر از ۳ مقداری اورانیم رسوب نموده و غلظت اورانیم محلول کاهش می یابد و از مقدار جذب رزین کاسته می شود. بنابراین $pH = 3$ به عنوان pH بهینه

آماده سازی رزین ها (شستشو با آب مقطر و حجیم شدن دانه های رزین)، تعیین درصد فضای خالی بین دانه های رزین (جهت محاسبه دبی جریان محلول در ستون ها)، تعیین pH مناسب برای حداکثر جذب اورانیم نمونه ها بر روی رزین ها، تعیین ظرفیت رزین ها، تعیین زمان تماس بهینه (سرعت جذب اورانیم توسط رزین ها)، تعیین منحنی جذب (Absorption Curve) و نشان دادن نقطه شکست (Break Through Point) و نقطه اشباع (Saturation Point) مراحل بعدی تحقیق می باشد. درصد فضای خالی بین دانه های رزین (ϵ) از روی فرمول زیر تعیین می گردد که در آن :

$$\epsilon = \frac{W_1 - W_2}{V \times D} \times 100$$

W_1 : وزن مزور + وزن رزین تر + آب مقطر (بر حسب گرم)

W_2 : وزن مزور + وزن رزین تر (بر حسب گرم)

V : حجم رزین تر (میلی لیتر)

D : دانسیته آب مقطر (میلی لیتر / گرم)

تهیه محلول استاندارد ۲۰۰ ppm سولفات اورانیم، آماده سازی محلولهایی به حجم ۲۰۰ ml با pH ۰/۵، ۱/۵، ۲، ۲/۵، ۳، ۳/۵، ۴ و ۴/۵، اندازه گیری اورانیم نمونه ها پس از تنظیم pH آنها، استفاده از ۲ میلی لیتر رزین برای هر نمونه، زمان تماس رزین و محلول را ۳ ساعت در نظر گرفتن و در نهایت اندازه گیری اورانیم نمونه ها، مراحل تعیین pH مناسب برای جذب اورانیم می باشد.

برای تعیین ظرفیت رزینها از نمونه حاوی ۴۰۰ ppm سولفات اورانیم، به ترتیب حجم های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰ میلی لیتر تهیه و با ۱ ml از رزین ها به مدت ۲۴ ساعت به طور جداگانه مجاور گردید. قبل از آزمایش، pH برای رزین های Dowex و Amberlite به ترتیب در ۳ و ۲/۵ (pH بهینه) تنظیم شد. غلظت نمونه ها بعد از تنظیم pH به ۳۸۵ ppm رسید.

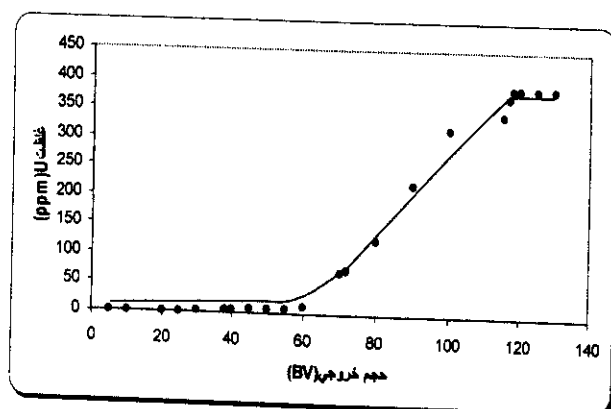
۴ - سرعت جذب اورانیم (زمان تماس) بر روی رزین‌ها

سرعت جذب رزین Dowex در محدوده زمانی ۳۰-۵ دقیقه خطی است و از زمان ۲۰ دقیقه به بعد محلول به حالت تعادل می‌رسد و سرعت جذب ثابت می‌ماند. بنابراین زمان مناسب برای رزین Dowex در آزمایشات دینامیکی ۲۵ دقیقه و حداقل زمان تماس در آزمایشات جذب به صورت Batch (ناپیوسته)، ۱۲۰ دقیقه می‌باشد.

سرعت جذب رزین Amberlite در محدوده زمانی ۲۰-۵ دقیقه خطی است و از زمان ۶۰ دقیقه به بعد محلول به حالت تعادل می‌رسد و سرعت جذب ثابت می‌ماند. به این ترتیب زمان تماس بهینه برای این رزین در آزمایشات دینامیکی ۱۵ دقیقه و حداقل زمان تماس در آزمایشات Batch، ۶۰ دقیقه تعیین می‌گردد.

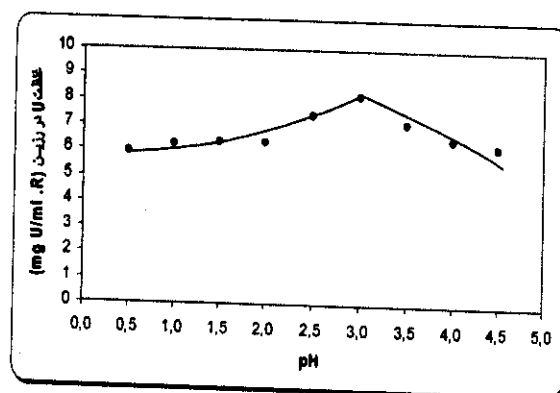
۵ - آزمایشهای جذب

نتایج نشان می‌دهد (منحنی‌های ۳ و ۴) که رزین Dowex در ۶۰ حجم بستر (Bed Volume) به نقطه شکست و در ۱۸ حجم بستر به نقطه اشباع می‌رسد.

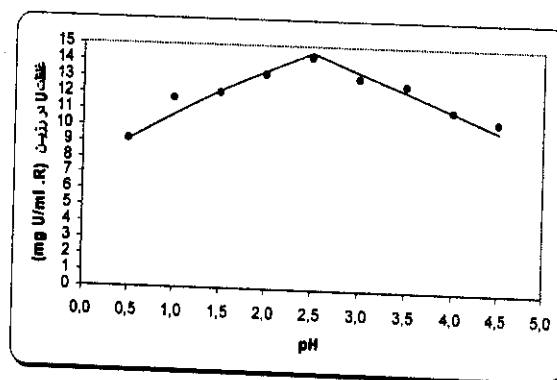


منحنی ۳: جذب اورانیم بر روی رزین Dowex

برای رزین Dowex و $pH = 2/5$ نیز، pH بهینه برای رزین Amberlite تعیین گردید.



منحنی ۱: pH مناسب برای جذب اورانیم بر روی رزین Dowex



منحنی ۲: pH مناسب برای جذب اورانیم بر روی رزین Amberlite

۳ - ظرفیت رزین‌ها

بیشترین مقدار جذب اورانیم بر روی رزین Dowex و Amberlite به ترتیب برابر با ۲۲/۵۰ و ۱۶/۹۰ میلی گرم به ازای هر میلی‌تر رزین تعیین شد. یک میلی‌لیتر رزین Dowex می‌تواند اورانیم ۳۰ میلی‌لیتر محلول را تا حدود ۹۰ درصد جذب نماید. هم چنین یک میلی‌لیتر رزین Amberlite می‌تواند اورانیم ۲۰ میلی‌لیتر محلول را تا حدود ۹۰ درصد جذب کند.

محلول حاوی یون های دیگری نیز باشند ممکن است در pH پایین رسوب داده و به همراه خود مقداری از اورانیم محلول را رسوب دهند و از محیط خارج کنند. بنابراین برای جلوگیری از این عمل باید pH محلول تا حد معینی قبل از ظاهر شدن رسوب تنظیم گردد. تحقیقات نشان می دهد که pH بهینه برای جذب اورانیم بر روی رزین های Dowex و Amberlite بین ۳-۵/۱ می باشد (۹).

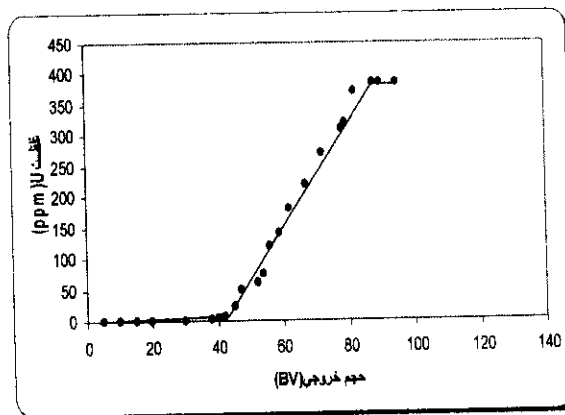
تحقیقات نشان داد که دو رزین انتخاب شده (Amberlite و Dowex) جهت حذف اورانیم از محلول استاندارد، از ظرفیت قابل قبولی برای جذب اورانیم برخوردار و به ترتیب دارای قدرت جذب ۲۲/۵۰ و ۱۶/۹۰ گرم اورانیم به ازای هر لیتر رزین در آزمایشات استاتیک بودند.

رزینهای تبادل یونی که تا به حال با موفقیت در جداسازی اورانیم از محلول به کار رفته اند، ظرفیتی حدود ۳ میلی اکی والان بر گرم رزین خشک را داشته اند. البته با توجه به عوامل دیگر، هیچگاه به حد ظرفیت تئوری نمی توان دست یافت (۸). در مقایسه با حجم مشخصی از این دو رزین (یک میلی لیتر) و راندمان یکسان (مثلاً ۹۰ درصد) حجم محلول عبور کرده از روی رزین Dowex بیشتر از رزین Amberlite می باشد.

از مقایسه سرعت جذب اورانیم برای رزین های Dowex و Amberlite معلوم گردید که رزین Amberlite دارای سرعت جذب بیشتر از رزین Dowex بود. بطوریکه پس از مدت حدود ۶۰ دقیقه توانست حدود ۹۴ درصد اورانیم ۱۵ میلی لیتر محلول را جذب نماید. در حالی که رزین Dowex پس از مدت ۶۰ دقیقه، حدود ۸۴ درصد اورانیم ۱۵ میلی لیتر محلول را جذب کرد.

در آزمایشات دینامیکی زمان تماس بین رزین های Dowex و Amberlite و محلول در مرحله جذب به

همچنین رزین Amberlite در ۴۲ حجم بستر به نقطه شکست و در ۸۸ حجم بستر به نقطه اشباع می رسد.



منحنی ۴: جذب اورانیم بر روی رزین Amberlite

بحث

با توجه به اینکه اندازه ذرات رزین Amberlite کمتر از اندازه رزین Dowex بود، لذا پیش بینی میشد که فضای خالی بین دانه های رزین Dowex (۵۰ درصد) بیشتر از فضای خالی بین دانه های رزین Amberlite (۴۵ درصد) باشد.

معمولاً در کار با ستون اندازه ذرات رزین را بین ۱۶ تا ۴۸ مش معادل ۰/۳-۰/۹ mm انتخاب می کنند. هر چه دانه های رزین کوچکتر باشد شکستگی آن هم کمتر میشود. البته باید این نکته را نیز در نظر داشت که اگر اندازه ذرات رزین بیش از حد کوچک باشد در آن صورت حجم حفره های خالی کم شده و در نتیجه افت فشار زیاد میشود (۸).

نتایج تعیین pH بهینه برای جذب اورانیم حاکی از آن است که pH=۳ بعنوان pH بهینه برای رزین Dowex و pH=۲/۵ نیز، pH بهینه برای رزین Amberlite تعیین شد.

بطور کلی میزان جذب اورانیم بر روی رزین با ازدیاد pH تا قبل از راسب شدن اورانیم زیاد میشود ولی اگر

اورانیم بر روی رزین Amberlite نسبت به رزین Dowex از مطلوبیت بیشتری برخوردار بود. از طرفی چون از لحاظ قیمت محصول، تفاوت عمده ای بین این دو رزین وجود ندارد، استفاده از رزین Amberlite برای حذف اورانیم در تصفیه آب برای صنایع غذایی، دارویی و آشامیدنی مناسب می باشد. در ضمن پیشنهاد می گردد که سایر انواع رزینهای تبادل یونی در حذف اورانیم و آلاینده های دیگر از آب مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

از مدیریت محترم امور حفاظت در برابر اشعه سازمان انرژی اتمی ایران، بخاطر مساعدت ها و حمایت های انجام گرفته در جهت اجرای این تحقیق تشکر و قدردانی می شود.

ترتیب ۲۵ و ۱۵ دقیقه تعیین گردید. هم چنین در منحنی شماره ۴ شیب زیادتر منحنی، نمایان گر می نیمم محلول عبور کرده بین نقاط شکست و اشباع بوده که این حجم محلول، مقدار مطلوبی نسبت به حجم محلول عبوری برای رزین Dowex تعیین گردید.

از آنجائی که اندازه دانه های رزین Amberlite ریزتر از رزین Dowex بود لذا سرعت تبادل یونی بوسیله رزین Amberlite بیشتر از رزین Dowex بود. زیرا در رزین های ریزتر مقدار سطح تماس رزین با محلول بیشتر بوده و در نتیجه سرعت جذب بیشتر می شود.

نتیجه گیری

با در نظر گرفتن شاخص های فوق (قدرت جذب، سرعت جذب و زمان تماس دینامیکی) عمل جذب

References :

- 1- American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and waste water . Uranium , Washington , DC , 1995 , 7-41.
- 2- Furness H. Uranium in soil , food and Fertilizer , Journal of Environmental Radioactivity ., 2000 , 35 : 1-7.
- 3- Zhang Z ., Clifford D. Exhausting and regenerating resin for uranium removal, Journal of American Water Works Association., 1994 , 86 : 239-240.
- ۴- سازمان بهداشت جهانی. رهنمودهای کیفیت آب آشامیدنی . مترجمین : نبی زاده نودهی رامین ، فائزی رازی دادمهر. انتشارات علمی - فرهنگی نص ۱۳۷۵، ص ۶۶.
- 5- Environmental Protection Agency. National primary drinking water regulations. Radionuclides Final rule , Journal of water., 2000, 65:236.
- 6- United States Environmental Protection Agency. Radionuclides rule:A quick reference guide. McGraw - Hill, New York, 2001, 18 - 33.

- 7- Anisfeld M. Fundamentals and essentials of pharmaceutical water systems. McGraw – Hill, New York , 2002, 59 – 62.
- 8- Zhang Z. Modifying ion exchange for combined removal of uranium and radium, Journal of American Water Works Association., 1994 , 55 : 214 – 226.
- 9- Clifford D., Zhang Z. Removing Uranium and radium from groundwater by ion exchange resins, McGraw – Hill, 2000, 8 – 24.
- 10- IAIR. Laser induced Fluorimetric estimation of uranium in natural waters of zambia, Journal of Environmental Radioactivity, 2001, 1:1 – 15.
- 11- Klasson T. Removal of uranium and organics from groundwater, McGraw–Hill, 2001, 32 – 35.
- 12- NCRP. The study of determination of Uranium by flow injection analysis, operation manual of model FIA-1 autoanalyser, 1990, 1:2-10.